



TITLE:

# 非鉄金属酸化物の気相還元に関する研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

山口, 昭雄

---

CITATION:

山口, 昭雄. 非鉄金属酸化物の気相還元に関する研究. 京都大学, 1968, 工学博士

ISSUE DATE:

1968-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212813>

RIGHT:

氏 名	山 口 昭 雄
	やま ぐち あき お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 196 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	非鉄金属酸化物の気相還元に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 森山 徐一郎 教 授 近 藤 良 夫 教 授 村 上 陽太郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、各種非鉄金属酸化物の気相還元反応を、気固相間不均一反応系の一つとしてとり上げ、主として速度論的立場から反応機構の検討、ならびに固体の反応性の解明という問題への一つの接近を試みたもので、序、本文4編14章、総括よりなっている。

第1編は、還元反応を速度論的に解析する上での本研究における基本的な考え方を明らかにするために、反応模型、および速度則を説明し、本研究の目的に対して意味のある速度測定の方針をたてるために必要な若干の実験的結果をまとめたものである。

第1章、および第2章では、気固相反応が成核過程と反応界面進行過程との重複する現象としてとり扱われる場合には、固体の反応性は主として前者の表面化学過程（成核現象）に由来することを考察し、したがって本研究では、化学反応速度を律速条件とする総括速度の測定が重要であることを述べている。

第3章では、粒状酸化ニッケルの水素還元速度を水素の線流速により速度が変化するという与条件で測定し、このときの気境膜内物質移動速度を化学工学的解析法により求め、後者の還元速度への寄与が1%以下という与条件でも、みかけの速度に関する活性化エネルギーは、従来、本反応系について求められている値に比して、著しく低い値であることをみいだしている。

さらに、第4章では、熱天秤を用いて測定される還元速度を酸化鉄の水素還元を対象に解析し、求められるみかけの速度定数の意義について考察し、測定条件を選定することにより、理論的解析に適応する値を得て、いろいろな速度論的因子の影響を比較検討できることを確かめている。

第2編の各論は、各種の単一金属酸化物の水素還元過程について速度論的反應特性を中心に研究したもので5章よりなっている。

第1章では、酸化ニッケル微粒子のS字型還元曲線を三つの過程に分けて解析し、初期には  $t^4$  則が、主期には  $2/3$  次則が、そして後期には拡散則に準ずる諸式が適用されるとして整理し、とくに主期については篩分した酸化ニッケル単結晶微粒子を用いて  $2/3$  次則が適用されることを確かめている。つぎ

に、反応中断法を用いて測定し、上述の結果との比較から、還元初期の反応温度が主期の速度に影響を与えることを示している。

さらに、出発塩類が異なる酸化ニッケル微粒子の還元速度を、統計的に導かれる速度則を用いて解析し、それぞれの速度は粒径の影響に加えて初期に形成される反応界面積の大きさに依存し、これら試料間の還元性は、成核速度定数の差に対応して解釈されることを説明している。

第2章では、Co-O系の還元過程について検討を加え、とくに一酸化コバルトの還元反応は、酸化ニッケルのそれに類似した機構であることを推定している。

第3章では、酸化銅の還元過程を熱天秤による測定の他に光学顕微鏡による観察によって検討し、還元速度は一次則により表示されることをみだし、このことは理論的解析結果とも、よく一致することを述べている。また同じS字型還元曲線を描く酸化ニッケル系の解析結果と比較して、その反応機構が両者では著しく異なることを説明している。

第4章では、 $\text{WO}_3$ と $\text{MoO}_3$ の還元過程を肉眼観察およびX線回折法を用いて検討し、還元はともに、 $\text{MO}_3 \rightarrow \text{M}_2\text{O}_{11} \rightarrow \text{MO}_2 \rightarrow \text{M}$ （ただし、MはWあるいはMoを示す）という段階を経て進行するが、 $\text{WO}_3$ は減速型還元曲線を描くに対して、 $\text{MoO}_3$ は $\text{MoO}_2$ まで一つの曲線を形成し、さらに、 $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$ 過程で若干S字型の傾向を呈する二段曲線を描き、両者ともに $\text{MO}_2 \rightarrow \text{M}$ 過程で2/3次則が成立することを認めている。

第5章では $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3$ 還元過程をX線回折法、肉眼観察により検討し、S字型還元曲線に分枝反応速度式に類似の速度式を適用して、それが成立することを示し、さらに示差熱分析により発熱反応であることを確かめて、還元は成核速度律速過程であることを推定している。

第3編は、複雑酸化鉍、あるいは複合酸化物の還元について、とくに、その際、認められる誘導還元現象を速度の面から検討したものである。

第1章では、減速型還元曲線を描くイルメナイト鉍の還元について、速度を2/3次則に準ずる速度則により解析して、還元は二段階に分かれて進行することを示し、さらに、X線回折装置、および電子プローブX線マイクロアナライザー（EPMA）を用いて詳細に検討して、つぎのような過程を経て還元が進行することを推定している。すなわち、前期はイルメナイト化合物と共存する酸化鉄の還元が、ついで後期はイルメナイト化合物自体の還元が進行するとしている。

なお、速度に関するみかけの活性化エネルギーは酸化鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）単味の酸素還元に関するそれに比して、いずれも大きい値であり、このことは共存する酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）に関連する負の誘導還元現象であることを指摘している。

第2章は、 $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物の還元を検討したもので、酸化クロムは還元された金属ニッケルにより正の誘導還元を生じ、還元速度は著しく速くなり、そのみかけの活性化エネルギーは、酸化クロム単味のそれに比して、著しく低くなることを認めている。

第3章は、主として亜鉄酸系複合酸化の還元を定速昇温熱天秤法により測定し、共存する酸化物、あるいは金属が還元速度に与える影響について検討を加えたものである。複合酸化物中に還元生成した金属が共存すると正の誘導還元を生ずるが、金属粉の添加では、その効果はなく、また、共存する酸化物が難還

元性であるほど、負の誘導還元的効果は著しいが、酸化物を物理的に混合しただけでは、ほとんど影響のないことを述べている。

第4編は、非鉄金属製錬で工業的規模で行なわれている気固相反応である酸化亜鉛の還元反応に関する研究をまとめたものである。

第1章では、まず、酸化亜鉛ペレットの気相（水素、ならびに一酸化炭素）還元を検討し、速度は2/3次則に準ずるとり扱いにより整理されることを確かめ、ついで、還元速度の還元性気相成分分圧による変化を、いろいろな希釈気相成分（He, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>）を用いて検討を加えている。混合気相の組成による速度の変化は、三つの様式に大別される。気相成分がラングミュア型非解離吸着を仮定した解析法を測定結果に適用して還元速度の表式化を試み、いずれも測定結果によく一致する還元速度式を得ている。

第2章では、乾式亜鉛製錬における還元反応を速度論的に論ずるための基礎として、比較的低温域（980°～1125°C）で炭素と共存する酸化亜鉛の一酸化炭素還元について検討を加え、速度に及ぼす炭素の寄与、および速度の温度依存性について言及している。まず、還元現象は酸化亜鉛の一酸化炭素による還元とBoudouard反応との二つの気固相反応が逐次進行するものとして、還元速度を正確に測定するために、熱天秤と熱伝導度法によるガス分析を併用した実験装置の検討を行ない、反応管内部の設計に若干の工夫を加えて測定法の確立を行なっている。ついで、この測定装置を用いて炭素の反応性について検討できることを示し、炭素の増加とともに還元速度も増加するが炭素の消費率は減少することを示して、この関係を用いて炭素の経済性と還元速度を考慮して工業的に意味のある炭素比の内容を、より詳細に考察することができると述べている。

総括は以上の研究結果をまとめたものである。

## 論文審査の結果の要旨

金属製錬は一般に高温における反応過程であるために、種々の現象が錯綜して物理化学的解析を困難にしている。気固相間不均一系反応もまた、金属製錬においてしばしば用いられる反応様式であるが、さらに固体の反応性の問題が加わり、その速度論的とり扱いについては、なお不明な点が多く残されている。本論文は上記の高温気固相間不均一系反応の一つである気固相還元反応を、主として非鉄金属酸化物を対象にして、速度論的に検討した結果について述べたものである。

著者はニッケル、鉄、銅、タングステン、モリブデン、バナジウムなどの単純酸化物について生成条件の異なる粉末、成型体、ペレットおよび単結晶を試料として用い、これらの気固相還元反応について検討を加えている。まず酸化ニッケルの水素還元について、速度の測定法、速度則の適用について確認した後、いわゆるS字型還元曲線の内容に関する実験的考察をすすめ、還元反応の速度、およびその不整が反応初期の温度条件により変化することを確認め、また被還元性の大小は、酸化物表面に散在する反応開始点の数と、これを起点とする成核過程の進行により形成される反応界面積とに依存して変化するという理論的解釈を行ない、みかけ上の速度論的反応特性は、これを基礎とする理論的解析法から求められる速度論的諸定数を用いて説明できることを示している。ついで酸化銅の水素還元過程にも上記解析法を適用して、酸化銅は酸化ニッケルに比して成核数が少なく、反応界面進行速度が速いという結果を得、さらに、これ

を光学顕微鏡による観察により確認して、両者の反応性の差異を明らかにしている。この他、タングステン酸化物、モリブデン酸化物、酸化バナジウム等の低級酸化物が存在する場合の多段還元過程についても詳細に検討を行ない、測定される還元曲線の内容について説明を与え、それぞれの反応特性を記述している。

ついで著者は、上記の単純酸化物に関する知見を基礎として複合酸化物について考察し、まずイルメナイト鉱の水素還元の研究を進め、還元速度は  $2/3$  次則に準ずる速度式で表示されることを実証し、この反応は前期と後期において、還元される対象を異にして進行することを明らかにしている。また速度に関するみかけの活性化エネルギーは酸化物単味のそれに比して、いずれも高い値であることをみだし、共存する酸化チタンが関与する一種の負の誘導還元現象であることを示している。さらにニッケルクロマイトおよび諸種の亜鉄酸塩系複合酸化物についても新しい測定法を考案して研究を行ない誘導還元現象の速度論的特性を明らかにしている。また、これらの現象を X 線、EPMA を用いて実証している。

著者はさらに、非鉄製錬における気固相反応例として乾式亜鉛製錬における還元過程について研究している。まず酸化亜鉛の気相還元の研究を進めた後、これらの結果と還元ガスの組成との関連を明らかにした。ついで工業的操業条件と相似したブードアール反応が関与する場合の酸化亜鉛の一酸化炭素還元に関する研究を行ない、酸化亜鉛の還元速度を分離して測定する装置を作製し、その結果を解析することにより、酸化亜鉛の還元速度に対する炭素の寄与を定量的に測定することに成功し、これらの結果を用いて、いわゆる炭素比の内容を速度論的に解明し、工業的操業条件への示唆を与えている。

これを要するに、この論文は非鉄金属酸化物の気相による還元に関し、まず単純酸化物について気固相不均一系反応の速度論的研究を基礎的に行ない、これを複合酸化物系に応用し誘導還元現象に検討を加え、さらに工業的な条件における問題点の解明を行なったもので学術上、工業上寄与するところが多い。

よって、この論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。